

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3721786 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 37 21 786.0  
㉑ Anmeldetag: 1. 7. 87  
㉒ Offenlegungstag: 7. 1. 88

⑤① Int. Cl. 4:  
**C07 D 249/08**

C 07 D 401/06  
C 07 D 403/06  
C 07 D 405/06  
C 07 D 409/06  
A 01 N 43/653  
C 05 G 3/02

DE 3721786 A1

⑤① // (C07D 249/08,333:20,213:36,307:52,241:12)(A01N 43/653,47:16,47:10,33:20,43:38,43:50,43:80,43:66,43:60,43:78,35:00,63:02,59:20,59:02,57:02,55:06,43:90,43:28,47:28)

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
02.07.86 US 880990

⑦① Anmelder:  
Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pa., US

⑦④ Vertreter:  
Deufel, P., Dipl.-Chem.Dipl.-Wirtsch.-Ing.Dr.rer.nat;  
Schön, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Hertel, W.,  
Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 8000 München

⑦② Erfinder:

Shaber, Steven Howard, Horsham, Pa., US; Flynn,  
Katherine Eleanor, Lansdale, Pa., US; Weinstein,  
Barry, Dresher, Pa., US

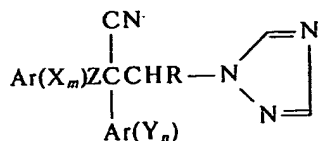
⑤④ Fungizide Verbindung, Verfahren zu ihrer Herstellung und diese enthaltende Mittel

Die Erfindung betrifft bestimmte substituierte und nicht substituierte  $\alpha$ -Aryl- $\alpha$ -phenylethyl-1H-1,2,4-triazol-1-propanitrile, ihre Enantiomorphen, Säureadditionssalze und Metallsalzkomplexe, die aktive systemische Breitspektrumfungizide sind, welche zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen wirksam sind, wie Mais-Helminthosporium, Gerste-Helminthosporium, Pflaumenartigem Gurkenmehltau, Gurkenanthraknose, Früher Tomatenfäule, Später Tomatenfäule, Pflaumenartigem Weintraubenmehltau, Pulverartigem Bohnenmehltau, Erdnuß-Cercospora, Reisfäule, Reishüllenfäule, Weizenblätterrost, Weizen-septoria nodorum, Pulverartigem Weizenmehltau und Weizenstengelrost. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Aryl- $\alpha$ -triazolylmethylacetonitrilverbindungen durch Umsetzung einer Arylacetonitrilverbindung mit einem Halogenmethyltriazol.

DE 3721786 A1

## Patentansprüche

## 1. Fungizide Verbindung, bei der es sich um ein substituiertes Triazol der Formel



handelt, worin

Z eine Ethylengruppe, eine Ethenylengruppe oder eine Ethinylengruppe, oder eine Isopropylengruppe ist, wobei die Ethenyl-, Ethenylen- oder Isopropylengruppe gegebenenfalls halogeniert sein kann,

Ar(X<sub>m</sub>) und Ar(Y<sub>n</sub>) substituierte oder nicht substituierte C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>-aromatische Ringstrukturen sind oder Ar(Y<sub>n</sub>) ein fünfgliedriger Ring mit 4 Kohlenstoffatomen und einem Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom, oder ein sechsgliedriger Ring mit einem Stickstoff- und fünf Kohlenstoffatomen oder zwei Stickstoff- und vier Kohlenstoffatomen sein kann, X und Y gleich oder verschieden sind

X und Y gleich oder verschieden sind und Halogen, (C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>)Alkyl, gegebenenfalls substituiert mit bis zu 3 Halogenen, (C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>)Alkenyl, gegebenenfalls substituiert mit bis zu 3 Halogenen, Hydroxy, (C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>)Alkoxy, (C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>)Alkenoxy, Phenyl, gegebenenfalls substituiert mit einem oder 2 Halogenen, Cyano, Amino, Mono(C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>)alkylamino oder -dialkylamino mit unabhängig 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in jeder Alkylgruppe, –C(O)H, SO<sub>2</sub>Z, wobei Z (C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>)Alkyl oder Aryl ist und a 0, 1 oder 2 ist, und –C(O)NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, wobei R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>)Alkyl sind, sein können,

R Wasserstoff oder Phenyl, gegebenenfalls substituiert mit bis zu 3 Halogenatomen, eine Trifluormethylgruppe oder eine (C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>)Alkylgruppe ist, und

m und n unabhängig voneinander 0 bis 3 bedeuten,

sowie die für landwirtschaftliche Zwecke verträglichen Enantiomorphen, Säureadditionssalze und Metallsalzkomplexe davon.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Z für –CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>– steht, Ar(X<sub>m</sub>) gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphthyl ist, Ar(Y<sub>n</sub>) gegebenenfalls substituiertes Phenyl ist, X und Y gleich oder verschieden sein können und Halogen, Trifluormethyl, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Methyl, Ethyl, Phenyl oder Naphthyl sind und m und n gleich oder verschieden sind und 0, 1 oder 2 bedeuten.

3. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Z für –CH=CH– steht und Ar(X<sub>m</sub>), Ar(Y<sub>n</sub>), X, Y, m und n die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen besitzen.

4. Verbindung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Z für das (E)-Isomere steht.

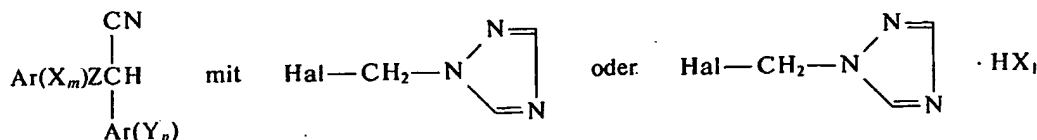
5. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß X<sub>m</sub> ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Wasserstoff, 2-Halogen, 3-Halogen, 4-Halogen, 3-Trifluormethyl, 4-Trifluormethyl, 4-Methoxy, 4-Methyl, 4-Ethyl und 3,4-Halogen besteht, und Y<sub>n</sub> aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Wasserstoff, 2-Halogen, 3-Halogen, 4-Halogen, 2,6-Halogen, 3-Trifluormethyl, 2-Methoxy und 2-Ethoxy besteht.

6. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß (a) X<sub>m</sub> Wasserstoff und Y<sub>n</sub> 4-Halogen oder (b) X<sub>m</sub> 4-Halogen und Y<sub>n</sub> Wasserstoff oder 4-Halogen oder 2-Methoxy und 2-Ethoxy oder (c) X<sub>m</sub> 2-Halogen und Y<sub>n</sub> Wasserstoff oder 4-Halogen oder (d) X<sub>m</sub> 3-Halogen oder 4-Halogen und Y<sub>n</sub> 3-Halogen oder (e) X<sub>m</sub> 3-Halogen und Y<sub>n</sub> Wasserstoff, 3-Halogen, 4-Halogen, 2-Methoxy, 2-Ethoxy oder Wasserstoff oder 4-Halogen oder (f) X<sub>m</sub> 4-Trifluormethyl und Y<sub>n</sub> Wasserstoff, 4-Halogen, 2-Methoxy oder 2-Ethoxy sind oder (g) das substituierte Triazol dasjenige ist, das als α-[2-(4-Chlorphenyl)ethyl]-α-phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-propionitril oder α-[2-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propionitril oder α-[2-(4-chlorphenyl)ethyl]-α-[2-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propionitril oder α-[2-(3-Bromphenyl)ethyl]-α-phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-propionitril oder α-Phenyl-α-[2-(4-trifluormethyl-phenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propionitril bezeichnet wird.

7. Fungizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es ein für landwirtschaftliche Zwecke verträgliches Verdünnungsmittel oder einen für landwirtschaftliche Zwecke verträglichen Träger und als Wirkstoff eine fungizide Verbindung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche enthält.

8. Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß auf eine Pflanze, eine Pflanzensaat oder eine Pflanzenwachstumsstelle eine fungizid wirksame Menge einer Verbindung gemäß einer der Ansprüche 1 bis 6, gegebenenfalls in einem Mittel gemäß Anspruch 7, aufgebracht wird.

9. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß



umgesetzt wird, worin Z für Ethylen, Ethenylen, Ethinyl oder Isopropyl steht, Hal "Halogen" bedeutet, X<sub>1</sub> Halogen ist und Ar, X<sub>m</sub> und Y<sub>n</sub> die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

10. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung mit einem quaternären Kohlenstoffatom, das an eine Arylgruppe, eine Cyanogruppe und eine Methyltriazolgruppe gebunden ist, durch Umsetzung einer Verbin-

derung mit einem tertiären Kohlenstoff, das mit einer Arylgruppe, einer Cyanogruppe und einem Wasserstoffatom verknüpft ist, mit einem Halogenmethyltriazol.

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft  $\alpha$ -Aryl- $\alpha$ -phenyl-ethyl-1H-1,2,4-triazol-1-propannitrile, diese enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen. In den erfindungsgemäßen Verbindungen können die Phenethyl- und Arylanteile substituiert oder nicht substituiert sein.

Die US-PS 43 63 165 beschreibt 1- und 4-Arylcianoalkyl-1,2,4-triazole und ihre Verwendung zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen. Weder die erfindungsgemäßen Phenethyltriazole noch die Benzyltriazole werden gemäß dieser US-PS hergestellt. Demgemäß wurde auch in dem bekannten Falle nicht erkannt, daß diese besondere Klasse von Verbindungen, auf welche die vorliegende Erfindung beschränkt ist, ein überraschend hohes Ausmaß an fungizider Aktivität besitzt. Die erfindungsgemäßen Phenethyltriazole sind nicht nur wirksam gegenüber echtem oder falschem Mehltau, Schwarzrost und Weizenblätterrau, sondern in ihrer Aktivität gegenüber Gerste-Helminthosporium, Reisfäule und frühen Erdbüßblätterflecken wesentlich stärker ausgeprägt als die Benzyltriazole und die Phenyltriazole.

In der EP-A-52 424 wird eine allgemeine Klasse von Verbindungen offenbart, welche auch die erfindungsgemäßen Verbindungen umfaßt. Keine der erfindungsgemäßen Verbindungen wird jedoch gemäß dieser Literaturstelle hergestellt oder in spezifischer Weise offenbart. Keine der Verbindungen der Beispiele dieser EP-A besitzt eine Cyanogruppe, die mit einem quaternären Kohlenstoff verbunden ist, sondern weist entweder eine Hydroxy-, Methoxy-, Butoxy- oder Allyloxygruppe auf. Die drei Phenethyltriazolverbindungen, die gemäß dieser EP-A hergestellt und offenbart werden, sind 4,4-Dimethyl-3-hydroxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)methyl-1-(halogen-subst.-phenyl)-pentane.

In der DE-OS 32 16 301 wird die fungizide Aktivität von Alkoxytriazol-propionitrilen beschrieben.

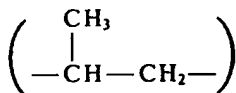
Die EP-A-63 099 beschreibt die Verwendung von Chlormethyltriazol zur Herstellung eines 1H-1,2,4-Triazol-1-yl-methylphosphoniumsalzes.

Die GB-A-21 19 374 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -(Alkoxy, alkenoxy, alkoxy oder -phenylalkoxy)- $\alpha$ -aryltriazolylmethylacetoneitrilverbindungen.

Es wurde nunmehr in überraschender Weise eine neue Klasse von Triazolpropannitrilen mit überraschenden fungiziden Aktivitäten gefunden. Diese Klasse besteht aus  $\alpha$ -Aryl- $\alpha$ -phenylethyl-1H-1,2,4-triazol-1-propannitrilen der Formel



worin Z eine Ethylengruppe ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), eine Ethenylengruppe ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), eine Ethinylengruppe ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ) oder eine Isopropylengruppe



ist, wobei die Ethylen-, Ethenylen- oder Isopropylengruppen gegebenenfalls halogeniert sein können,  $\text{Ar}(X_m)$  eine substituierte oder nicht substituierte  $\text{C}_6-\text{C}_{10}$ -aromatische Ringstruktur ist,  $\text{Ar}(Y_n)$  ein substituiertes oder nicht substituiertes Aryl ist, X und Y gleich oder verschieden sein können und  $\text{SO}_2\text{Z}$ , worin Z für  $(\text{C}_1-\text{C}_6)$ Alkyl oder Aryl steht und a 0, 1 oder 2 ist, Halogen,  $(\text{C}_1-\text{C}_6)$ Alkyl, gegebenenfalls substituiert mit bis zu 3 Halogenen,  $(\text{C}_2-\text{C}_6)$ Alkenyl, gegebenenfalls substituiert mit bis zu 3 Halogenen, Hydroxy,  $(\text{C}_1-\text{C}_6)$ Alkoxy,  $(\text{C}_2-\text{C}_6)$ Alkenoxy, Phenyl, gegebenenfalls substituiert mit einem oder 2 Halogenen, Cyano, Amino, Monoalkylamino mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, Dialkylamino mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen in jeder Alkylgruppe,  $-\text{C}(\text{O})\text{H}$  oder  $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_1\text{R}_2$  sein können, wobei  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl sind, R Wasserstoff oder Phenyl, gegebenenfalls substituiert mit bis zu 3 Halogenatomen, eine Trifluormethyl- oder eine  $(\text{C}_1-\text{C}_6)$ Alkylgruppe ist, und m und n unabhängig voneinander 0 bis 3 sind. Die neue Klasse der Triazolpropannitrile umfaßt auch die für landwirtschaftliche Zwecke verträglichen Enantiomorphen, Säureadditionssalze und Metallkomplexe der Verbindungen der Formel (I).

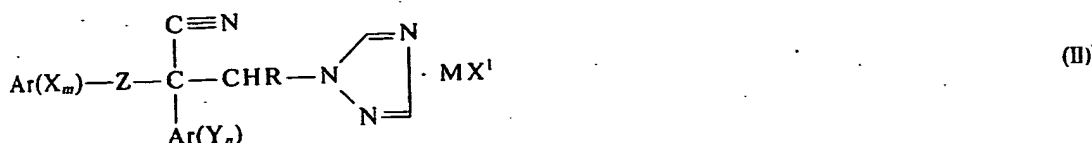
Der Begriff "Aryl" soll die  $\text{C}_6-\text{C}_{10}$ -aromatischen Ringstrukturen, einen 5-gliedrigen aromatischen Ring mit 4 Kohlenstoffatomen und einem Stickstoff, Sauerstoffatom oder Schwefelatom oder einen 6-gliedrigen aromatischen Ring mit 1 oder 2 Stickstoffatomen und 5 oder 4 Kohlenstoffatomen, jeweils alle gegebenenfalls substituiert mit bis zu 3 Halogenatomen, einer Trifluormethylgruppe oder einer  $\text{C}_1-\text{C}_6$ -Alkylgruppe, umfassen.

Der Begriff "Alkyl" bedeutet sowohl verzweigte als auch geradkettige Alkylgruppen aus Kohlenstoffatomen, vorzugsweise  $\text{C}_1-\text{C}_8$ . Typische Alkylgruppen, die unter diesen Begriff fallen, sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Neopentyl, Isopentyl, Hexyl, Heptyl und Isooctyl.

Der Begriff "Alkoxy", wie er erfindungsgemäß verwendet wird, umfaßt Alkenoxyreste sowie die Reste, die aus einer Alkylgruppe bestehen, die mit einem Sauerstoffatom verknüpft sind. Die bevorzugten Gruppen umfassen  $(\text{C}_1-\text{C}_6)$ Alkoxy. Typische Alkoxygruppen, die unter diesen Begriff fallen, sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, Pentoxy, Hexoxy und Allyloxy.

Die Säuren, die zur Herstellung der Säureadditionssalze gemäß vorliegender Erfindung verwendet werden können, sind beispielsweise Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Jodwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure, Perchlorsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, Essigsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Apfelsäure, Maleinsäure, Oxalsäure, Fumarsäure und Phthalsäure.

In den Rahmen der Erfindung fallen auch die Metallsalzkomplexe der Formel (II):



worin Z, Ar(Y<sub>n</sub>), X, Y, n und m die in der Formel (I) angegebenen Bedeutungen besitzen und M ein Kation ist, ausgewählt aus der Gruppe IIA, IB, IIB, VIB, VIIB und VIII des Periodischen Systems der Elemente, während X<sup>1</sup> ein Anion ist, das derartig ausgewählt ist, daß die Summe der Valenzladungen des Kations M und des Anions X<sup>1</sup> gleich Null sind.

Typische Kationen, die in den Rahmen der Erfindung fallen, sind Magnesium, Mangan, Kupfer, Nickel, Zink, Eisen, Kobalt, Calcium, Zinn, Cadmium, Quecksilber, Chrom, Blei und Barium.

Typische Anionen, die in den Rahmen der Erfindung fallen, sind Chlorid, Bromid, Jodid, Fluorid, Sulfat, Bisulfat, Perchlorat, Nitrat, Nitrit, Phosphat, Carbonat, Bicarbonat, Acetat, Citrat, Oxalat, Tartrat, Malat, Maleat, Fumarat, p-Toluolsulfonat, Methansulfonat, Mono- oder Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyldithiocarbamat und (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylenbisdithiocarbamat.

Gemäß einem bevorzugten Merkmal der Erfindung sind Verbindungen, für landwirtschaftliche Zwecke verträgliche Enantiomorphe, Salze und Komplexe der Formeln (I) und (II) vorgesehen, gemäß welchen Z eine Ethylengruppe ist, Ar Phenyl ist und X und Y Wasserstoff, Halogen oder Trifluormethyl sind. Nach einer anderen noch bevorzugteren Ausführungsform ist Y<sub>n</sub> Wasserstoff, 2-Alkoxy, 4-Halogen oder 3-Trifluormethyl und X ist Wasserstoff, 4-Halogen oder 4-Trifluormethyl. Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist Y 2-Halogen und X ist 4-Halogen oder Y ist 4-Halogen und X ist 4-Halogen. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist X 3-Halogen und Y ist Wasserstoff.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist Z Ethenylen, Ar ist Phenyl und X und Y sind Wasserstoff, Halogen oder Trifluormethyl. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform sieht vor, daß Z für Ethenylen steht und Ar(X<sub>m</sub>) ein Halogensubstituiertes Phenyl ist.

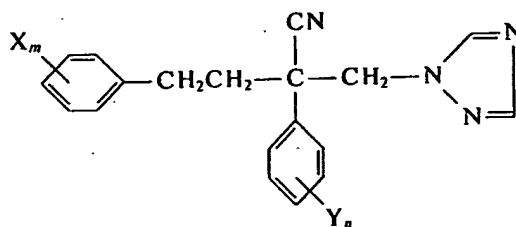
Typische Verbindungen, die in den Rahmen der Erfindung fallen und hergestellt worden sind, sind die folgenden:

1. alpha-(4-Chlorphenyl)-alpha-(2-phenylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
2. alpha-Phenyl-alpha-(2-phenylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
3. alpha-(2-Methoxyphenyl)-alpha-(2-phenylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
4. alpha-(4-Fluorphenyl)-alpha-(2-phenylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
5. alpha-(2,4-Dichlorphenyl)-alpha-(2-phenylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
6. alpha-(4-Chlorphenyl)-alpha-[2-(4-chlorphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
7. alpha-(4-Chlorphenyl)-alpha-[2-(4-fluorphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
8. alpha-(4-Chlorphenyl)-alpha-[2-(4-methylphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
9. alpha-(4-Chlorphenyl)-alpha-[2-(4-methoxyphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
10. alpha-[2-(4-Chlorphenyl)ethyl]-alpha-phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
11. alpha-[2-(4-Fluorphenyl)ethyl]-alpha-phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
12. alpha-(2-Phenylethyl)-alpha-(4-phenylphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
13. alpha-Phenyl-alpha-[2-(2-trifluormethylphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
14. alpha-Phenyl-alpha-[2-(3-trifluormethylphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
15. alpha-[2-(2,4-Dichlorphenyl)ethyl]-alpha-phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
16. alpha-[2-(4-Bromphenyl)ethyl]-alpha-phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
17. alpha-[2-(2-Chlorphenyl)ethyl]-alpha-phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
18. alpha-[2-(3-Chlorphenyl)ethyl]-alpha-phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
19. alpha-Phenyl-alpha-[2-(4-trifluormethylphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
20. alpha-(4-Chlorphenyl)-alpha-[2-(3-trifluormethylphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
21. alpha-(4-Fluorphenyl)-alpha-[2-(3-trifluormethylphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
22. alpha-[2-(4-Bromphenyl)ethyl]-alpha-(4-chlorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
23. alpha-(4-Chlorphenyl)-alpha-[2-(4-trifluormethylphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
24. alpha-(4-Fluorphenyl)-alpha-[2-(4-trifluormethylphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
25. alpha-[2-(4-Bromphenyl)ethyl]-alpha-(4-fluorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
26. alpha-[2-(4-Chlorphenyl)ethyl]-alpha-(4-fluorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
27. alpha-[2-(3-Bromphenyl)ethyl]-alpha-phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
28. alpha-(4-Fluorphenyl)-alpha-[2-(4-fluorphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
29. alpha-(2-Methoxyphenyl)-alpha-[2-(4-trifluormethylphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
30. alpha-[2-(3-Chlorphenyl)ethyl]-alpha-(4-fluorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
31. alpha-(4-Chlorphenyl)-alpha-[2-(3-chlorphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
32. alpha-(4-Bromphenyl)-alpha-(2-phenylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
33. alpha-(4-Bromphenyl)-alpha-[2-(4-fluorphenyl)-ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril

34. alpha-(3-Chlorphenyl)-alpha-(2-phenylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
35. alpha-(3-Chlorphenyl)-alpha-[2-(4-chlorphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
36. alpha-(3-Chlorphenyl)-alpha-[2-(4-fluorphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
37. alpha-(4-Bromphenyl)-alpha-[2-(4-chlorphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
38. alpha-[2-(3-Bromphenyl)ethyl]-alpha-(4-fluorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
39. alpha-[2-(3-Bromphenyl)ethyl]-alpha-(4-chlorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
40. alpha-(2-Chlorphenyl)-alpha-[2-(4-chlorphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
41. alpha-[2-(4-Chlorphenyl)ethyl]-alpha-(2-fluorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
42. alpha-(4-Chlorphenyl)-alpha-[2-(2-fluorphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
43. alpha-(4-Fluorphenyl)-alpha-[2-(2-fluorphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
44. alpha-(2-Chlorphenyl)-alpha-[2-(4-fluorphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
45. alpha-(2-Fluorphenyl)-alpha-[2-(4-fluorphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
46. alpha-[2-(4-Chlorphenyl)ethyl]-alpha-(3-trifluorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
47. alpha-[2-(4-Chlorphenyl)ethyl]-alpha-(3-fluorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
48. alpha-(2-Bromphenyl)-alpha-[2-(4-chlorphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
49. alpha-[2-(4-Chlorphenyl)ethyl]-alpha-(2-methoxyphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
50. alpha-(2-Phenylethyl)-alpha-(3-trifluormethylphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
51. alpha-(3-Trifluormethylphenyl)-alpha-[2-(3-trifluormethylphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
52. alpha-(3-Fluorphenyl)-alpha-(2-phenylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
53. alpha-(3-Chlorphenyl)-alpha-[2-(3-trifluormethylphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
54. alpha-(2-Bromphenyl)-alpha-(2-phenylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
55. alpha-(2-Bromphenyl)-alpha-[2-(3-trifluormethylphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
56. alpha-(3-Fluorphenyl)-alpha-[2-(3-trifluormethylphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
57. alpha-(2-Chlorphenyl)-alpha-[2-(3-trifluormethylphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
58. alpha-[2-(2-Methoxyphenyl)ethyl]-alpha-phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
59. alpha-[2-(3-Methoxyphenyl)ethyl]-alpha-phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
60. alpha-[2-(3,4-Dimethoxyphenyl)ethyl]-alpha-phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
61. alpha-[2-(4-Chlorphenyl)ethyl]-alpha-(4-methoxyphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
62. alpha-(4-Methoxyphenyl)-alpha-(2-phenylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
63. alpha-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-alpha-(2-phenylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
64. alpha-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-alpha-[2-(4-chlorphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
65. alpha-[2-(4-Chlorphenyl)ethyl]-alpha-(2,6-dichlorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
66. alpha-[2-(3-Bromphenyl)ethyl]-alpha-(3-chlorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
67. alpha-[2-(4-Bromphenyl)ethyl]-alpha-(3-chlorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
68. alpha-[2-(3-Bromphenyl)ethyl]-alpha-(3-fluorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
69. alpha-[2-(4-Bromphenyl)ethyl]-alpha-(3-fluorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
70. alpha-Phenyl-alpha-(2-phenyl)propyl-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
71. alpha-(3-Fluorphenyl)-alpha-[2-(4-fluorphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
72. alpha-[2-(4-Fluorphenyl)ethyl]-alpha-(3-trifluormethylphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
73. alpha-[2-(1-Naphthyl)ethyl]-alpha-phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
74. alpha-[2-(4-Bromphenyl)ethyl]-alpha-(2-ethoxyphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
75. alpha-[2-(4-Bromphenyl)ethyl]-alpha-(3-trifluormethylphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
76. alpha-(2-Ethoxyphenyl)-alpha-[2-(3-trifluormethylphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
77. alpha-(2-Ethoxyphenyl)-alpha-(2-phenylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
78. alpha-[2-(4-Chlorphenyl)ethyl]-alpha-(2-ethoxyphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
79. alpha-(2-Ethoxyphenyl)-alpha-[2-(4-fluorphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
80. alpha-[2-(3,4-Dichlorphenyl)ethyl]-alpha-phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
81. alpha-(3-Chlorphenyl)-alpha-[2-(3-chlorphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
82. alpha-(3-Chlorphenyl)-alpha-[2-(3-fluorphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
83. alpha-[2-(3-Fluorphenyl)ethyl]-alpha-phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
84. alpha-[2-(3-Chlorphenyl)ethyl]-alpha-(2-methoxyphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
85. alpha-(4-Bromphenyl)-alpha-[2-(3-chlorphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
86. alpha-(4-Chlorphenyl)-alpha-[2-(3-fluorphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
87. alpha-(3-Bromphenyl)-alpha-(2-phenylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
88. alpha-[2-(3-Bromphenyl)ethyl]-alpha-(2-ethoxyphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
89. alpha-(3-Fluorphenyl)-alpha-[2-(3-fluorphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
90. alpha-(4-Bromphenyl)-alpha-[2-(3-bromphenyl)ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
91. alpha-[2-(3-Chlorphenyl)ethyl]-alpha-(3-fluorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
92. alpha-[2-(3,5-Dichlorphenyl)ethyl]-alpha-phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
93. alpha-[2-(4-Methoxyphenyl)ethyl]-alpha-phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
94. alpha-[2-(4-Chlorphenyl)ethyl]-alpha-phenyl-beta-phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril  
(ein Isomer in  $\beta$ -Stellung)
95. alpha-[2-(4-Chlorphenyl)ethyl]-alpha-(2-thienyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
96. alpha-[2-(4-Chlorphenyl)ethyl]-alpha-(2-pyridyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
97. alpha-Phenyl-alpha-(e)(2-phenylethenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril
98. alpha-Phenyl-alpha-(e)[2-(4-chlorphenyl)ethenyl]-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril

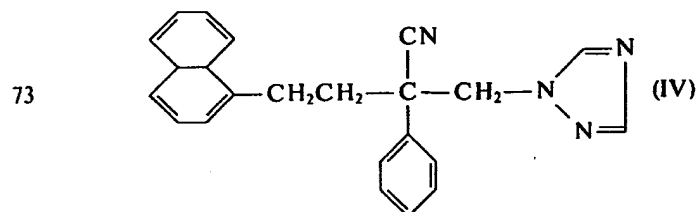
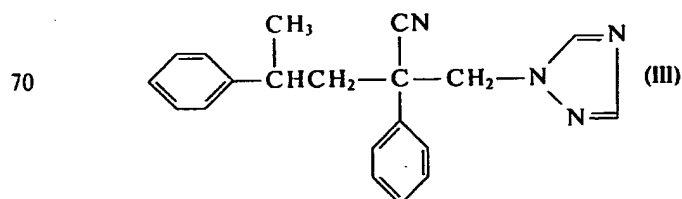
Die Strukturen der Verbindungen 1 bis 96 gehen aus der folgenden Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1



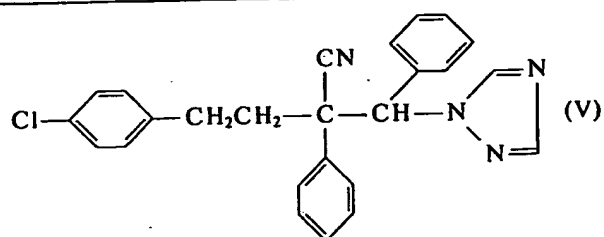
Verbindung	X <sub>m</sub>	Y <sub>n</sub>
1	H	4 Cl
2	H	H
3	H	2 OCH <sub>3</sub>
4	H	4 F
5	H	2,4 Cl
6	4 Cl	4 Cl
7	4 F	4 Cl
8	4 CH <sub>3</sub>	4 Cl
9	4 OCH <sub>3</sub>	4 Cl
10	4 Cl	H
11	4 F	H
12	H	4 φ
13	2 CF <sub>3</sub>	H
14	3 CF <sub>3</sub>	H
15	2,4 Cl	H
16	4 Br	H
17	2 Cl	H
18	3 Cl	H
19	4 CF <sub>3</sub>	H
20	3 CF <sub>3</sub>	4 Cl
21	3 CF <sub>3</sub>	4 F
22	4 Br	4 Cl
23	4 CF <sub>3</sub>	4 Cl
24	4 CF <sub>3</sub>	4 F
25	4 Br	4 F
26	4 Cl	4 F
27	3 Br	H
28	4 F	4 F
29	4 CF <sub>3</sub>	2 OCH <sub>3</sub>
30	3 Cl	4 F
31	3 Cl	4 Cl
32	H	4 Br
33	4 F	4 Br
34	H	3 Cl
35	4 Cl	3 Cl
36	4 F	3 Cl
37	4 Cl	4 Br
38	3 Br	4 F
39	3 Br	4 Cl
40	4 Cl	2 Cl
41	4 Cl	2 F
42	2 F	4 Cl
43	2 F	4 F
44	4 F	2 Cl
45	4 F	2 F
46	4 Cl	3 CF <sub>3</sub>
47	4 Cl	3 F
48	4 Cl	2 Br
49	4 Cl	2 OCH <sub>3</sub>
50	H	3 CF <sub>3</sub>
51	3 CF <sub>3</sub>	3 CF <sub>3</sub>
52	H	3 F
53	3 CF <sub>3</sub>	3 Cl
54	H	2 Br

Verbindung	X <sub>m</sub>	Y <sub>n</sub>
55	3 CF <sub>3</sub>	2 Br
56	3 CF <sub>3</sub>	3 F
57	3 CF <sub>3</sub>	2 Cl
58	2 OCH <sub>3</sub>	H
59	3 OCH <sub>3</sub>	H
60	3,4 OCH <sub>3</sub>	H
61	4 Cl	4 OCH <sub>3</sub>
62	H	4 OCH <sub>3</sub>
63	H	2 Cl, 6 F
64	4 Cl	2 Cl, 6 F
65	4 Cl	2,6 Cl
66	3 Br	3 Cl
67	4 Br	3 Cl
68	3 Br	3 F
69	4 Br	3 F
70	siehe folgende Formel (III)	
71	4 F	3 F
72	4 F	3 CF <sub>3</sub>
73	siehe folgende Formel (IV)	
74	4 Br	20 Et
75	4 Br	3 CF <sub>3</sub>
76	3 CF <sub>3</sub>	2 OEt
77	H	2 OEt
78	4 Cl	2 OEt
79	4 F	2 OEt
80	3,4 Cl	H
81	3 Cl	3 Cl
82	3 F	3 Cl
83	3 F	H
84	3 Cl	2 OCH <sub>3</sub>
85	3 Cl	4 Br
86	3 F	4 Cl
87	H	3 Br
88	3 Br	2 OEt
89	3 F	3 F
90	3 Br	4 Br
91	3 Cl	3 F
92	3,5 Cl	H
93	4 OCH <sub>3</sub>	H
94	siehe folgende Formel (V)	
95	siehe folgende Formel (VI)	
96	siehe folgende Formel (VII)	

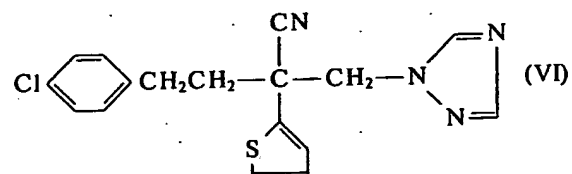


Verbindung  $X_m$  $Y_n$ 

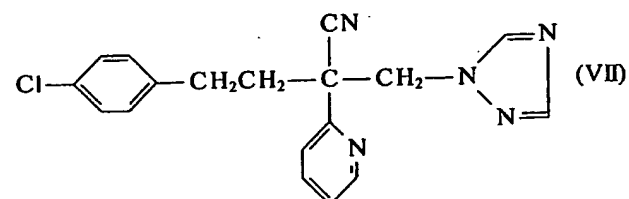
94



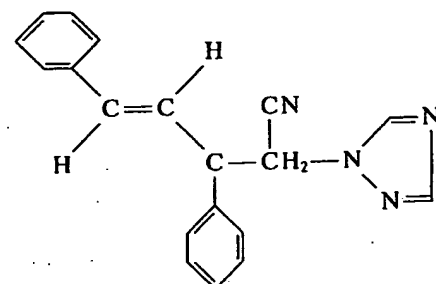
95



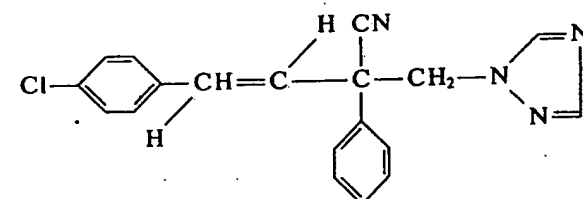
96



97



98

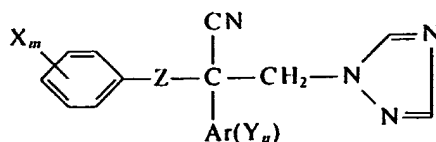


(Die Verbindungen 97 und 98 sind die E-Isomeren)

Andere Beispiele, die in den Rahmen der Erfindung fallen, gehen aus der Tabelle 2 hervor.



Tabelle 2

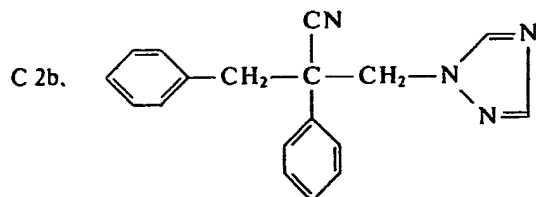
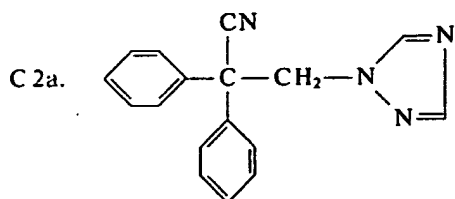


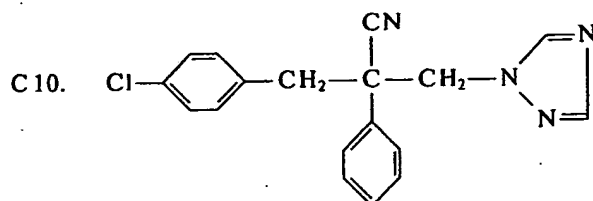
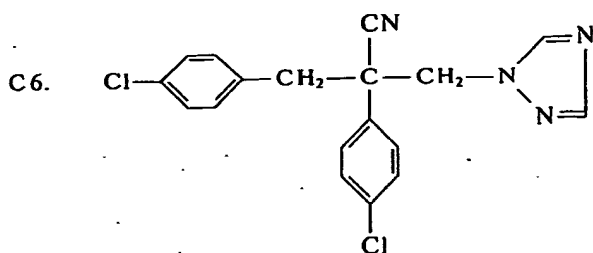
Verbin- dung	Z	X <sub>m</sub>	Ar(Y <sub>n</sub> )
99	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	—H	—φ(4 CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)
100	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	4 CH=CHF	—φ
101	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	—φ(2,4 Cl)	—φ
102	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	4 CN	—φ(3 CN)
103	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	4 C(O)H	—φ
104	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	4 NHCH <sub>3</sub>	—φ
105	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	2 SCH <sub>3</sub>	—φ(4 SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
106	—CH=CH—	—H	—φ(3 Cl)
107	—C=C—	—H	—φ(4 Cl)
108	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	4 S(O)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	—φ
109	—CHClCH <sub>2</sub> —	4 Cl	—φ
110	—CHClCHCl—	4 F	—φ
111	—CHBrCH <sub>2</sub> —	4 Br	—φ
112	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	4 Cl	
113	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	4 F	
114	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	4 Br	

Vergleichsverbindungen, die hergestellt und getestet wurden, sind folgende:

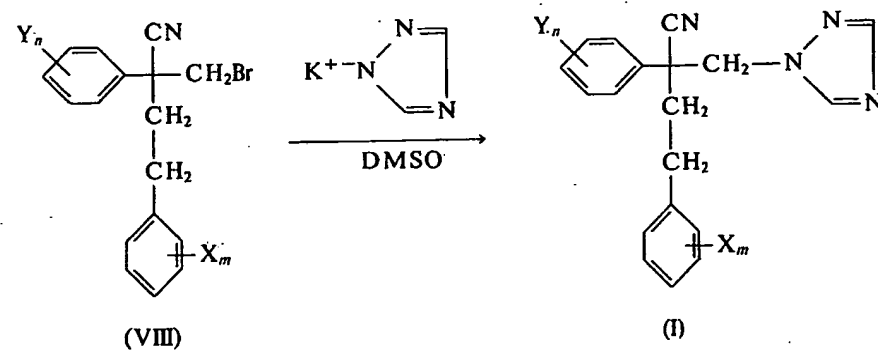
- C2a. alpha,alpha-Diphenyl-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril  
 C2b. alpha-Benzyl-alpha-phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril  
 C6. alpha-(4-Chlorbenzyl)-alpha-(4-chlorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril  
 C10. alpha-(4-Chlorbenzyl)-alpha-phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril

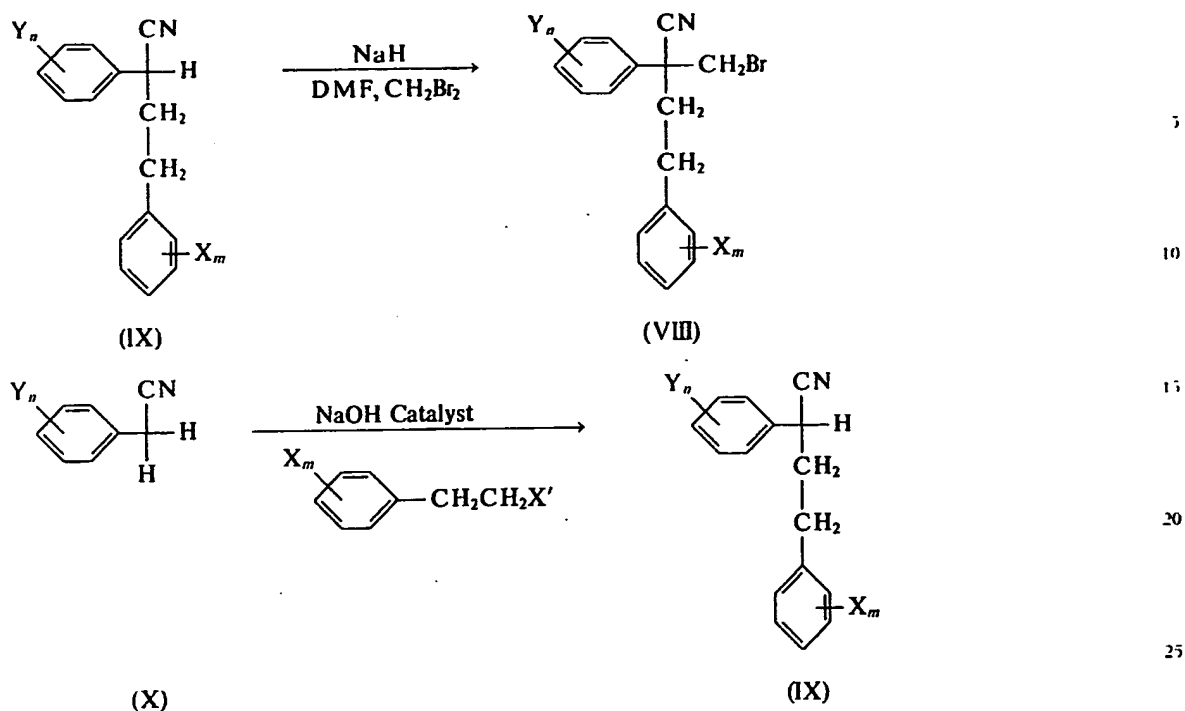
Die Strukturen der Vergleichsverbindungen werden nachfolgend angegeben:



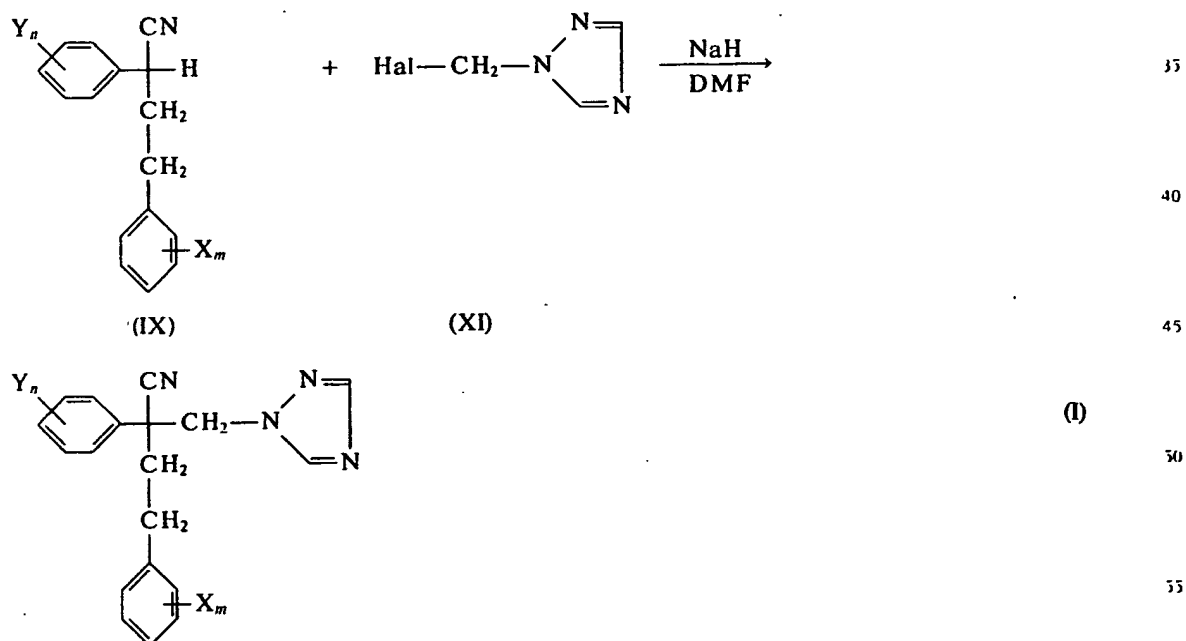


Die erfindungsgemäßen Triazole können nach herkömmlichen Synthesewegen erzeugt werden. Beispielsweise können die Triazole hergestellt werden durch nukleophilen Ersatz des  $\alpha$ -(Brommethyl)- $\alpha$ -(2-phenylethyl)-phenylacetonitrils (VIII) durch ein Salz, vorzugsweise ein Alkalimetallsalz, des Triazols, im allgemeinen ungefähr 1 bis ungefähr 3 Äquivalente. Diese Reaktion kann entweder ohne Lösungsmittel oder vorzugsweise in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid (DMSO), N,N-Dimethylformamid (DMF), Toluol oder Xylol bei einer Temperatur von ungefähr 0°C bis ungefähr 150°C und vorzugsweise ungefähr 25°C bis ungefähr 100°C durchgeführt werden. Die Verbindung VIII wird hergestellt durch Brommethylierung des  $\alpha$ -(2-Phenylethyl)-phenylacetonitrils (IX) durch Methylbromid (im allgemeinen ungefähr 1,1 bis ungefähr 2 Äquivalente) unter basischen Bedingungen, beispielsweise unter Verwendung von Natrium- oder Kaliumhydroxid, Natrium- oder Kaliumhydrid, Kaliummethoxid und Kalium-t-butoxid (im allgemeinen ungefähr 1,1 bis ungefähr 2 Äquivalente), vorzugsweise unter Verwendung eines Lösungsmittels, wie DMSO, mit Natriumhydroxid oder DMF mit den Hydriden und Oxiden bei einer Temperatur von ungefähr 0°C bis ungefähr 150°C und vorzugsweise ungefähr 25°C bis ungefähr 100°C. Die Verbindung IX kann hergestellt werden durch Phasenübergangsalkylierung der entsprechend substituierten Benzylcyanide (X) mit im allgemeinen ungefähr 1 bis ungefähr 2 Äquivalenten eines 2-Phenylethylmethansulfonats (Mesylats) oder p-Toluolsulfonats (Tosylats) in Gegenwart einer starken Base, beispielsweise 50% (Gewicht/Gewicht) Natriumhydroxid, und eines Katalysators, wie beispielsweise Tetrabutylammoniumbromid (TBABr). Die Verbindung IX kann auch hergestellt werden durch Alkylierung des entsprechend substituierten Benzylcyanids mit ungefähr 1 bis 2 Äquivalenten eines 2-Phenylethylhalogenids in Gegenwart einer starken Base, wie eines Metallhydrids, beispielsweise Natrium- oder Kaliumhydrids, unter Verwendung von DMF oder DMF/Toluol als Lösungsmittel. Sowohl die Benzylcyanide als auch die Alkylhalogenide lassen sich leicht nach aus der Literatur bekannten Methoden herstellen. Dieses Syntheschema wird nachfolgend gezeigt:





Das Phenethyltriazol (I) kann direkt aus dem Phenylethylphenylacetonitril (IX) in einer Stufe durch Umsetzung mit einem Halogenmethyltriazol (XI) in einem Lösungsmittel, wie DMF, hergestellt werden. Zwei Äquivalente einer starken Base, wie Natriumhydrid oder Kaliumhydrid, werden verwendet. Dieses Syntheschema wird nachfolgend gezeigt:



Diese Reaktion ist nicht auf die Herstellung der erfindungsgemäßen Triazole beschränkt. Die Reaktion kann auch angewendet werden zur Herstellung von Verbindungen mit einem quaternären Kohlenstoff, der mit einer Arylgruppe, einer Cyanogruppe und einer Triazolgruppe verknüpft ist, sowie dies in der US-PS 43 66 165 und in der GB-A-21 19 374 beschrieben wird. Die bekannte Methode erfordert die zusätzliche Stufe der Herstellung einer Arylciano-(halogenmethyl-, Alkylsulfonyloxymethyl- oder Arylsulfonyloxymethyl-)verbindung, die mit einem Triazol oder einem Alkalimetalltriazolderivat umgesetzt wird. Diese Extrastufe wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vermieden.

Die Säureadditionssalze der erfindungsgemäßen Triazole können nach bekannten Standardmethoden hergestellt werden. Beispielsweise kann das Triazol der Formel (I) in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Diäthylether, Tetrahydrofuran, Ethanol, Methanol oder dergleichen oder Kombinationen davon aufgelöst und mit einer äquivalenten oder einer überschüssigen Menge einer Mineralsäure oder einer organischen Säure behandelt

werden, die gegebenenfalls in einem geeigneten Lösungsmittel aufgelöst wird, wobei die Mischung entweder abgekühlt oder eingedampft wird, um das Salz zu liefern, das dann entweder als solches verwendet oder aus einem geeigneten Lösungsmittel oder aus einer Kombination von geeigneten Lösungsmitteln umkristallisiert werden kann.

Die Metallsalze der vorstehenden erfindungsgemäßen Triazole lassen sich in der Weise herstellen, daß tropfenweise unter Rühren eine stöchiometrische Menge eines Metallsalzes, gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel oder einer Kombination aus Lösungsmitteln, einer Lösung des Triazols der Formel (I), gelöst in einem ähnlich geeigneten Lösungsmittel oder einer Lösungsmittelkombination, zugegeben wird. Die Reaktionsmischung wird kurz gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, um den Metallsalzkomplex der jeweiligen Triazole der Formel (II) zu erhalten.

Die Metallsalzkomplexe können auch in der Weise hergestellt werden, daß stöchiometrische oder überschüssige Mengen des Metallsalzes und eines Triazols der Formel (I) in der gewünschten Menge eines Lösungsmittels, das geeignete Hilfsmittel enthält, unmittelbar vor dem Besprühen der Pflanzen vermischt werden. Hilfsmittel, die für diese "in situ"-Herstellung verwendet werden können, können Detergentien, Emulgiermittel, Benetzungsmittel, die Ausbreitung fördernde Mittel, Dispergiermittel, klebrig machende Mittel, Klebstoffe oder dergleichen sein, wie sie für landwirtschaftliche Zwecke eingesetzt werden.

Lösungsmittel, die für diese Methoden angewendet werden können, sind beliebige polare Lösungsmittel, wie Wasser, Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Ethylenglykol, sowie beliebige aprotische dipolare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Acetonitril, Dimethylformamid, Nitromethan oder Aceton.

Die Metallsalzkatzen, die zur Durchführung dieser Methoden eingesetzt werden können, können aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Calcium, Magnesium, Mangan, Kupfer, Nickel, Zink, Eisen, Kobalt, Zinn, Cadmium, Quecksilber, Chrom, Blei, Barium oder dergleichen besteht.

Jedes geeignete Anion, beispielsweise Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfat, Bisulfat, Phosphat, Nitrat, Perchlorat, Carbonat, Bicarbonat, Hydrosulfit, Hydroxid, Acetat, Oxalat, Malat, Citrat oder dergleichen, kann als Gegenion in dem Metallsalz verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und existieren daher in Form von racemischen Mischungen. Die d- und l-Enantiomorphen in diesen racemischen Mischungen können nach Standardmethoden hergestellt werden, beispielsweise durch fraktionierte Kristallisation mit d-Weinsäure, l-Weinsäure, l-Chinasäure oder dergleichen, worauf sich eine Alkalisierung oder eine Extraktion der d- und l-enantiomorphen freien Base anschließt.

Die Enantiomorphen, Säureadditionssalze und Metallsalzkomplexe gemäß vorliegender Erfindung eignen sich als landwirtschaftliche Fungizide und können als solche auf verschiedene Stellen, wie beispielsweise auf die Saat, auf den Boden oder das Blätterwerk, aufgebracht werden. Für diese Zwecke können die Verbindungen in technischer oder reiner Form, wie sie nach der Herstellung anfallen, als Lösungen oder als Formulierungen verwendet werden. Die Verbindungen werden gewöhnlich in einem Träger aufgenommen und so formuliert, daß sie für eine anschließende Verteilung als Fungizide geeignet sind. Beispielsweise können diese chemischen Mittel als vernetzbare Pulver, emulgierfähige Konzentrate, Stäube, körnige Formulierungen, Aerosole oder fließfähige Emulsionskonzentrate formuliert werden. In derartigen Formulierungen werden die Verbindungen mit einem flüssigen oder festen Träger verstreckt, wobei gegebenenfalls geeignete grenzflächenaktive Mittel zugesetzt werden.

Es ist gewöhnlich zweckmäßig, insbesondere im Falle von Formulierungen zum Aufsprühen auf Blätter, Hilfsmittel, wie Benetzungsmittel, die Ausbreitung fördernde Mittel, Dispergiermittel, klebrig machende Mittel, Klebstoffe oder dergleichen, gemäß herkömmlicher landwirtschaftlicher Praxis zuzusetzen. Derartige Hilfsmittel, die im allgemeinen auf dem Gebiet der Landwirtschaft eingesetzt werden, werden in der Publikation "Detergents an Emulsifiers, Annual", John W. McCutcheon, Inc., beschrieben.

Im allgemeinen können die erfindungsgemäßen Verbindungen in bestimmten Lösungsmitteln, wie Aceton, Methanol, Ethanol, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid aufgelöst werden und die Lösungen können mit Wasser verstreckt werden. Die Konzentrationen der Lösung können von ungefähr 1 bis ungefähr 90% variieren, wobei ein bevorzugter Bereich zwischen ungefähr 5 und ungefähr 50% liegt.

Zur Herstellung von emulgierfähigen Konzentraten kann die Verbindung in geeigneten organischen Lösungsmitteln oder einer Lösungsmittelmischung zusammen mit einem Emulgiermittel, das eine Dispergierung des Fungizids in Wasser gestattet, aufgelöst werden. Die Konzentration des Wirkstoffs in den emulgierfähigen Konzentraten schwankt gewöhnlich zwischen ungefähr 10 und ungefähr 90% und in fließfähigen Emulsionskonzentraten kann sie bis ungefähr 75% betragen.

Benetzbare Pulver, die zum Versprühen geeignet sind, können hergestellt werden durch Vermischen der Verbindung mit einem Dispergiermittel und einem feinverteilten Feststoff, wie einem Ton, anorganischen Silikaten und Carbonaten sowie Kieselerde, wobei gegebenenfalls Benetzungsmittel und klebrig machende Mittel derartigen Mischungen zugesetzt werden. Die Konzentration der Wirkstoffe in derartigen Formulierungen liegt gewöhnlich im Bereich von ungefähr 20 bis ungefähr 98%, und vorzugsweise zwischen ungefähr 40 und ungefähr 75%. Ein typisches benetzbare Pulver wird hergestellt durch Vermischen von 50 Teilen  $\alpha$ -[2-(4-Chlorphenyl)-ethyl]- $\alpha$ -(2-methoxyphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propionitril, 45 Teilen eines synthetischen ausgefallenen hydratisierten Siliciumdioxids, das unter dem Warenzeichen Hi-Sil in den Handel gebracht wird, 1 Teil Natriumlaurylsulfat und 5 Teilen Natriumlignosulfonat. In einem anderen Präparat wird ein Kaolintyp (Barden)-Ton anstelle von Hi-Sil in dem vorstehenden benetzbaren Pulver verwendet, während zur Herstellung eines anderen Präparats 25% des Hi-Sils durch ein synthetisches Natriumsilicoaluminat ersetzt werden, das unter dem Warenzeichen Zeolex 7 verkauft wird.

Stäube werden hergestellt durch Vermischen der Triazole, Enantiomorphen, Salze und Komplexe davon mit feinteiligen inerten Feststoffen, die anorganischer oder organischer Natur sein können. Für diesen Zweck

geeignete Materialien sind botanische Mehle, Kieselerde, Silikate, Carbonate und Tone. Eine bequeme Methode zur Herstellung eines Staubs besteht darin, ein benetzbares Pulver mit einem feinteiligen Träger zu verdünnen. Staubkonzentrate, die ungefähr 20 bis ungefähr 80% des Wirkstoffs enthalten, werden gewöhnlich hergestellt und anschließend auf eine ungefähr 1-%ige bis ungefähr 10%ige Verwendungskonzentration verdünnt.

Die Enantiomorphen, Salze und Komplexe davon können als fungizide Sprays nach Methoden aufgebracht werden, wie sie in herkömmlicher Weise angewendet werden, beispielsweise als hochvolumige hydraulische Sprays, niedrigvolumige Sprays, durch Luft verblasene Sprays, Luftsprays und Stäbe. Die Verdünnung und die Applikationsrate lassen sich leicht in Abhängigkeit von dem Typ der verwendeten Vorrichtung, der gewünschten Methode, der Zeitabstimmung sowie der zu bekämpfenden Krankheit bestimmen. Im allgemeinen werden die erfindungsgemäßen fungiziden Verbindungen in einer Menge von ungefähr 1,12 kg bis ungefähr 2242 kg (0,01 bis 20 pounds) des Wirkstoffs pro Quadratkilometer (acre) bei einer Applikation auf die Blätter oder auf den Boden aufgebracht.

Als Saatschutzmittel beträgt die Menge der auf das Saatgut aufgeschichteten Verbindung gewöhnlich ungefähr 3,13 bis ungefähr 250 g (0,05 bis 4 ounces) des Wirkstoffs pro 100 kg (100 pounds) des Saatguts und vorzugsweise 6,25 bis ungefähr 62,5 g (0,1 bis 1 ounce) pro 100 kg (100 pounds) des Saatguts. Bei einer Verwendung als Bodenfungizid können die Verbindungen in den Boden eingebracht oder auf seiner Oberfläche aufgebracht werden, gewöhnlich in einer Menge von ungefähr 5,6 bis ungefähr 2242 kg (0,05 bis 20 pounds), vorzugsweise ungefähr 2,24 kg bis ungefähr 1121 kg (0,02 bis 10 pounds) und insbesondere ungefähr 11,21 kg bis ungefähr 336,3 kg (0,1 bis 3 pounds) des Wirkstoffs pro Quadratkilometer (acre). Bei einer Verwendung als Blattfungizid werden die Verbindungen gewöhnlich auf wachsende Pflanzen in einer Menge von ungefähr 1,12 kg bis ungefähr 1121 kg (0,01 bis 10 pounds) und vorzugsweise in einer Menge von ungefähr 2,24 kg bis ungefähr 560,5 kg (0,02 bis 5 pounds) und insbesondere ungefähr 3,36 kg bis ungefähr 112,1 kg (0,03 bis 1 pound) des Wirkstoffs pro Quadratkilometer (acre) aufgebracht.

Fungizide, die mit den erfindungsgemäßen Fungiziden kombiniert werden können, sind beispielsweise folgende:

- (a) Dithiocarbamate und Derivate davon, wie Eisen(III)-dimethyldithiocarbamat (Ferbam), Zinkdimethyldithiocarbamat (Ziram), Mangan-ethylenbisdithiocarbamat (Maneb) und dessen Koordinationsprodukt mit Zinkionen (Mancozeb), Zinkethylenbis-dithiocarbamat (Zineb), Zinkpropylenbisdithiocarbamat (Propineb), Natriumethyldithiocarbamat (Metham), Tetramethylthiuram-disulfid (Thiram), der Komplex aus Zineb und Polyethylen-thiuram-disulfid, 3,5-Dimethyl-1,3,5,2H-tetrahydrothiadiazin-2-thion (Dazomet) sowie Mischungen davon und Mischsalzen,
- (b) Nitrophenolderivate, wie Dinitro-(1-methylheptyl)-phenyl-crotonat (Dinocap), 2-sek.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat (Binapacryl) und 2-sek.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat,
- (c) heterocyclische Strukturen, wie Sythane (Warenzeichen der Rohm and Haas für Myclobutanil), Tridemifon, N-Trichlormethylthiotetrahydrophthalimid (Captan), N-Trichlormethylthiophthalimid (Folpet), 2-Heptadecyl-2-imidazol-acetat (Glyodin), 2-Octylisothiazol-3-on, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, Diethyl-phthalimidophosphorthioat, 4-Butyl-1,2,4-triazol, 5-Amino-1[bis(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,4-thiadiazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithiaanthrachinon (Dithianon), 2-Thio-1,3-dithio-[4,5-b]chinoxalin (Thioquinox), Methyl-1-(butylcarbamoyl)-2-benzimidazolcarbammat (Benomyl), 2-(4'-Thiazolyl)benzimidazol Thiabendazol, 4-(2-Chlorphenylhydrazon)-3-methyl-5-isoxazonol, Pyridin-2-thiol-1-oxid, 8-Hydroxychinolinsulfat und Metallsalze davon, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,  $\alpha$ -(Phenyl)- $\alpha$ -(2,4-dichlorphenyl)-5-pyrimidinyl-methanol (Triarimol), cis-N-[1,1,2,2-Tetrachlorethylthio]-4-cyclohexen-1,2-dicarboximid, 3-[2-(3,5-Dimethyl-2-oxocyclohexyl)-2-hydroxy]-glutarimid (Cycloheximid), Dehydroessigsäure, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-3a,4,7,7a-tetrahydrophthalimid (Captofol), 5-Butyl-2-ethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin (Ethirimol), das Acetat von 4-Cyclododecyl-2,6-dimethylmorpholin (Dodemorph) und 6-Methyl-2-oxo-1,3-dithiol[4,5-b]-chinoxalin (Quinomethionat),
- (d) verschiedene halogenierte Fungizide, wie Tetrachlor-p-benzochinon (Chloranil), 2,3-Dichlor-1,4-napthoquinon (Dichlon), 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol (Chloroneb), 3,5,6-Trichlor-o-anisinsäure (Tricamba), 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalonitril (TCPN), 2,6-Dichlor-4-nitroanilin (Dichloran), 2-Chlor-1-nitropropan, Polychlornitrobenzole, wie Pentachlornitrobenzol (PCNB) und Tetrafluordichloracetone,
- (e) fungizide Antibiotika, wie Griseofulvin, Kasugamycin und Streptomycin,
- (f) Fungizide auf Kupferbasis, wie Kupfer(I)-oxid, basisches Kupfer(II)-chlorid, basisches Kupfercarbonat, Kupfernaphthenat und Bordeaux-Mischung,
- (g) andere Reisfungizide, wie Tricyclazol, Isoprothiolan, Probenazol, Propiconazol, Edifenphos, O-O-Diisopropyl-benzyl-thiophosphat, Iprodion, Procymidon, Vinclozolin, Benomyl, Thiophanatmethyl, Mepronil, Tencycuron und Validamycin A, sowie
- (h) verschiedene Fungizide, wie Diphenyl, Dodecylguanidinacetat (Dodin), Phenylquecksilberacetat, N-Ethylquecksilber-1,2,3,6-tetrahydro-3,6-endomethano-3,4,5,6,7,7-hexachlorphthalimid, Phenylquecksilbermonoethanolammoniumlactat, p-Dimethylaminobenzoldiazo-natriumsulfonat, Methyl-isothiocyanat, 1-Thiocyano-2,4-dinitrobenzol, 1-Phenylthiosemicarbazid, Nickel enthaltende Verbindungen, Calciumcyanamid, Kalkschwefel, Schwefel und 1,2-Bis(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)benzol(thiophanatmethyl).

Die Enantiomorphen, Säureadditionssalze und Metallsalzkomplexe lassen sich in vorteilhafter Weise auf verschiedene Weise einsetzen. Da diese Verbindungen ein breites Spektrum einer fungiziden Aktivität besitzen, können sie als Fungizide auf Wiesen, in Obstgärten, zur Behandlung von pflanzlichen Nutzpflanzen, Getreidenutzpflanzen, auf Golfplätzen sowie bei der Lagerung von Getreide eingesetzt werden. Andere Anwendungs-

zwecke der erfindungsgemäßen Verbindungen bieten sich dem einschlägigen Fachmann auf dem Gebiet der Landwirtschaft und des Gartenbaus an.

## Beispiele

Zusammengefaßt wird das substituierte Benzylcyanid zu dem  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -(2-phenylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitril in drei Stufen synthetisiert. Das Benzylcyanid wird in der ersten Stufe nach einer von sechs Methoden alkyliert. Das alkylierte Phenylacetonnitril wird in der zweiten Stufe nach einer von vier Methoden brommethyliert. Das alkylierte Triazolpropannitril wird aus dem alkylierten Phenylacetonnitrilbromid durch nukleophilen Ersatz durch Kaliumtriazol in der dritten Stufe synthetisiert. In der dritten Stufe wird das Kaliumtriazol entweder zuvor hergestellt und dem Bromid zugesetzt oder gleiche Teile von Kaliumhydroxid, Triazol und DMSO werden einer äquivalenten Menge an Toluol zugesetzt, auf 100–120°C während 2 Stunden zur Abdestillierung des Toluols und zum Austreiben des azeotropen Wassers erhitzt und das Bromid dem frisch hergestellten Kaliumtriazol zugegeben. Nach einer dritten Methode wird das Kaliumtriazol in situ durch Umsetzung von Kaliumcarbonat und Triazol in MEK oder DMSO als Lösungsmittel hergestellt.

Eine Zweistufenmethode kann angewendet werden zur Herstellung des  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -(2-phenylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-propannitrils. Die erste Stufe ist die gleiche wie im Falle der Dreistufenmethode. Das Produkt der Stufe 1 wird jedoch über eine Base mit Chlormethyltriazol · HCl in DMF verkuppelt. Wenigstens 2 Äquivalente einer Base werden verwendet. Das Anion wird bei Zimmertemperatur erzeugt und dann das feste HCl-Salz zugesetzt. Das zweite Äquivalent setzt das Salz zu der freien Base, Chlormethyltriazol, frei, die mit dem Anion reagiert. Die Base kann aus dem Hydroxid, Alkoxid oder Hydrid bestehen. NaOH oder KOH können verwendet werden, jedoch wird NaOH in experimentellem Maßstab bevorzugt. Für weniger saure Zwischenprodukte, bei denen das Anion schwieriger herzustellen ist, wird KH bevorzugt.

Eine ähnliche Methode unter Verwendung von Chlormethyltriazol · HCl besteht darin, das Salz zu der freien Base vor der Zugabe freizusetzen. Dies kann mit NaOH in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erfolgen, worauf das Lösungsmittel entfernt und die Zugabe mit DMF unter Verwendung von NaOH als Base oder DMSO mit NaOH als Base bewerkstelligt wird.

Die halogenierten Phenethyltriazole können aus den entsprechenden Phenethyltriazolen durch Umsetzung mit n-Chlorsuccinimid (NCS) oder n-Bromsuccinimid (NBS) in Gegenwart eines Katalysators oder Initiators, wie Benzoylperoxid, hergestellt werden. Das Phenethyltriazol wird in einem inerten Lösungsmittel, wie Tetrachlorkohlenstoff, aufgelöst und 1 oder 2 Äquivalente des Halogenierungsmittels werden verwendet.

Die halogenierten Triazole können in die Ethenylverbindung durch Baseeliminierung unter Verwendung eines Metallhydroxids oder -alkoxids umgewandelt werden. Typische Basen sind Natriumhydroxid, Natriummethoxid und Kalium-tert.-butoxid.

In den Tabellen 3 und 4 werden die Stufen und die Verfahren zur Herstellung der Verbindungen 1–96 zusammengefaßt.

Tabelle 3

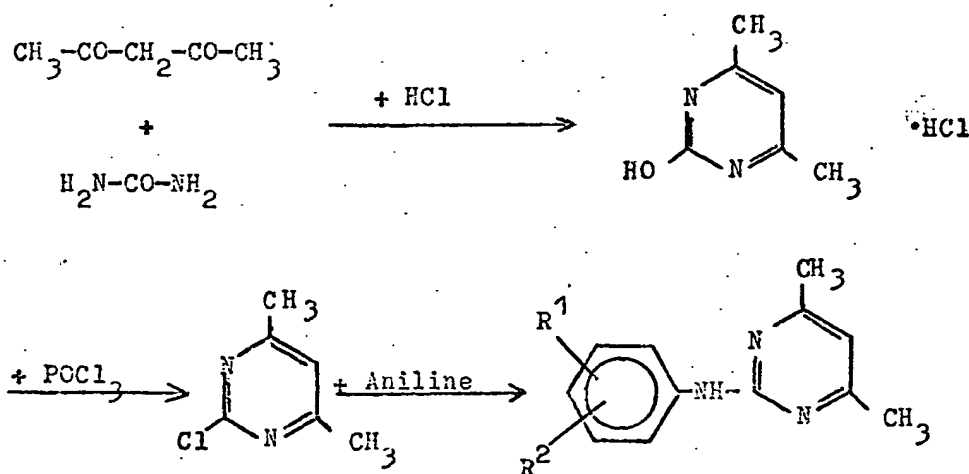
Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3
1. 50% NaOH in DMSO or DMSO/Toluol (50% NaOH)	1. 50% NaOH in DMSO (50% NaOH)	1. KTriazol, zuvor her- gestellt, (KTr)
2. 60% NaH in DMF (NaH/DMF)	2. 60% NaH in DMF (NaH/DMF)	2. KOHTriazol (KOHTr)
3. 60% NaH in DMF, Toluol (NaH/DMFT = 1:2 DMF: Toluol, NaH/DMFT = 2:1 DMF: Toluol)	3. 60% NaH/35% KH in DMF (NaH/KH)	3. $\text{K}_2\text{CO}_3$ /Triazol ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ /Tr)
4. 60% NaH in DMF, Benzol (NaH/DMFB)		Step 2–3 $\text{ClCH}_2$ Triazol ( $\text{ClCH}_2$ Tr)
5. 60% NaH/35% KH in DMF (NaH, KH/DMF)		
6. 60% NaH/35% KH in DMF, Toluol (NaH, KH/DMFT)		

Tabelle 4

Verbindung	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Schmelzp. °C
1	50 % NaOH	50 % NaOH	KTr	113–114
2	NaH/DMF	NaH/DMF	KTr	118–119
3	NaH/DMF	50 % NaOH	KTr	105–106
4	NaH/DMF	50 % NaOH	KTr	100–102
5	NaH/DMF	NaH/THF	KTr	128–129
6	NaH/DMFt	50 % NaOH	KOHTr	139–140
7	NaH/DMF	NaH/DMF	KTr	144–146
8	NaH/DMF	NaH/DMF	KTr	147–148
9	NaH/DMF	NaH/DMF	KTr	124–126
10	NaH/DMF	50 % NaOH	KTr	122–124
11	NaH/DMF	50 % NaOH	KTr	108–111
12	NaH/DMFt	50 % NaOH	KTr	168–169
13	NaH/DMFt	50 % NaOH	KTr	130–131
14	NaH/DMFt	50 % NaOH	KOHTr	127–128
15	NaH/DMFt	50 % NaOH	KOHTr	154–155
16	NaH/DMF	50 % NaOH	KTr	115–117
17	NaH/DMFt	50 % NaOH	KOHTr	113–114
18	NaH/DMFt	50 % NaOH	KOHTr	99–102
19	NaH/DMFt	NaH/DMF	KOHTr	133–134
20	NaH/DMFB	50 % NaOH	KTr	118–121
21	NaH/DMFB	50 % NaOH	KTr	85–88
22	NaH/DMF	50 % NaOH	KTr	142–143
23	NaH/DMFT	50 % NaOH	KTr	116–119
24	NaH/DMFT	50 % NaOH	KTr	119–121
25	NaH/DMF	50 % NaOH	KTr	135–137
26	NaH/DMF	NaH/DMF	KTr	121–122
27	NaH/DMFT	50 % NaOH	KTr	107–108
28	NaH/DMF	50 % NaOH	KTr	
29	NaH/DMFT	50 % NaOH	KTr	
30	NaH/DMF	50 % NaOH	KOHTr	113–114
31	NaH/DMF	50 % NaOH	KOHTr	88–90
32	NaH/DMF	NaH/DMF	KTr	119–120
33	NaH/DMF	NaH/DMF	KTr	145–146
34	NaH/DMF	NaH/DMF	KTr	95–97
35	NaH/DMF	NaH/DMF	KTr	119–120
36	NaH/DMF	NaH/DMF	KTr	119–120
37	NaH/DMF	NaH/DMF	KTr	136–137
38	NaH/DMFT	50 % NaOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Tr	110–113
39	NaH/DMFT	50 % NaOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Tr	Öl
40	NaH/DMF	ClCH <sub>2</sub> Tr		102–103
41	NaH/DMF	ClCH <sub>2</sub> Tr		Öl
42	NaH/DMF	ClCH <sub>2</sub> Tr		122–124
43	NaH/DMF	ClCH <sub>2</sub> Tr		102–103
44	NaH/DMF	ClCH <sub>2</sub> Tr		110–112
45	NaH/DMF	ClCH <sub>2</sub> Tr		Öl
46	NaH/DMF	ClCH <sub>2</sub> Tr		79–80
47	NaH/DMF	ClCH <sub>2</sub> Tr		115–117
48	NaH/DMF	ClCH <sub>2</sub> Tr		121–122
49	NaH/DMF	ClCH <sub>2</sub> Tr		134–135
50	NaH/DMF	ClCH <sub>2</sub> Tr		Glas
51	NaH/DMF	ClCH <sub>2</sub> Tr		80–81
52	NaH/DMF	ClCH <sub>2</sub> Tr		112–113
53	NaH/DMF	ClCH <sub>2</sub> Tr		72–73
54	NaH/DMF	ClCH <sub>2</sub> Tr		118–119
55	NaH/DMF	ClCH <sub>2</sub> Tr		96–97
56	NaH/DMF	ClCH <sub>2</sub> Tr		109–110
57	NaH/DMF	ClCH <sub>2</sub> Tr		93–94
58	NaH/DMF	ClCH <sub>2</sub> Tr		Öl
59	NaH/DMFT	ClCH <sub>2</sub> Tr		86–87
60	NaH/DMFT	ClCH <sub>2</sub> Tr		Öl
61	NaH/DMF	NaH/DMF	KTr	111–113
62	NaH/DMF	NaH/DMF	KTr	95–97
63	NaH/DMFT	NaH-DMF	KTr	Öl
64	NaH/DMFT	NaH/DMF	KTr	98–99

Die erfindungsgemäß verwendbaren 2-Anilino-pyrimidine besitzen gute fungizide Eigenschaften gegenüber einem relativ breiten Spektrum bedeutender Erreger von Pflanzenkrankheiten wie z. B. *Phytophthora infestans*, *Erysiphe graminis*, *Aspergillus niger*, *Botrytis cinerea*, *Rhizoctonia solani* bei ausreichender Pflanzenverträglichkeit und stellen daher eine wertvolle Bereicherung des Standes der Technik dar.

2-Anilinopyrimidine lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen. So wurden die in Tabelle 1 zusammengestellten substituierten 2-Anilino-4,6-dimethyl-pyrimidine durch Umsetzung von 2-Chlor-4,6-dimethylpyrimidin mit substituierten Anilinen analog zu Beispiel 3 in Ausbeuten von 80 - 90 % der Theorie erhalten. 2-Chlor-4,6-dimethylpyrimidin kann durch Ringschluß von Harnstoff mit Acetylaceton (Ber. 42 (1907), 699) und nachfolgende Chlorierung des 2-Hydroxy-4,6-dimethylpyrimidins in guten Ausbeuten gewonnen werden (Ber. 34 (1901), 3956), vgl. auch Beispiel 1 und 2.



Die in Tabelle 2 zusammengestellten substituierten 2-Anilino-4-methylpyrimidine wurden in analoger Weise aus Harnstoff und Acetessigaldehyddimethylacetal anstelle von Acetylaceton hergestellt (J. org. Chem. 21 (1956), 97).



Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können mit anderen bekannten Fungiziden gemischt werden. In vielen Fällen erhält man dabei eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums; zum Teil treten auch synergistische Effekte auf.

Die Wirkstoffe werden mit geeigneten Trägerstoffen und/oder Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls oberflächenaktiven Substanzen oder anderen üblichen Hilfsstoffen nach herkömmlichen Methoden zu Stäubemitteln, Spritzpulvern, Beizmitteln, Granulaten, Pasten, emulgierbaren Konzentraten oder Lösungen formuliert und durch Stäuben, Sprühen, Streuen oder Gießen zur Anwendung gebracht. Die Anwendungsform sollte sich nach dem Anwendungszweck richten, um in jedem Fall möglichst eine gleichmäßige Verteilung des Wirkstoffes zu sichern.

Der Wirkstoffgehalt der fungiziden Mittel beträgt im allgemeinen je nach Verwendungszweck etwa 10 bis 90 Masseprozent.

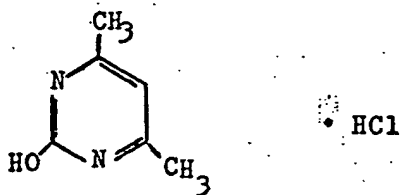
Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe zur Behandlung von Pflanzen und Pflanzenteilen (Früchte, Blüten, Laubwerk, Stengel, Knollen und Wurzeln) gegen Pilzinfektionen können die wäßrigen Sprühmittel 2 bis 2000 ppm Wirkstoff enthalten.

Die in den Beispielen 4 bis 8 dargestellten Versuchsergebnisse zeigen eindeutig die bemerkenswerte Überlegenheit der erfindungsgemäßen 2-Anilino-pyrimidine gegenüber dem in der Praxis angewandten Fungizid Ethirimol, besonders hinsichtlich der fungiziden Wirkungsbreite.

f) Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

Herstellung von 2-Hydroxy-4,6-dimethylpyrimidin-hydrochlorid



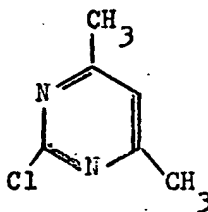
150 ml konz. HCl werden zu einer Suspension von 50 g Harnstoff in 75 g Acetylaceton und 1,25 l Ethanol zugegeben. Die Mischung wird 2,5 Std. am Rückfluß unter Rühren gekocht und nach dem Abkühlen fällt das Hydrochlorid aus.

Beispiel 2:

Herstellung von 2-Chlor-4,6-dimethylpyrimidin

F.: 35 - 38° C

Kp.: 223° C



200 g 2-Hydroxy-4,6-dimethylpyrimidin-hydrochlorid werden mit 1000 ml POCl<sub>3</sub> am Rückfluß gekocht, bis eine klare Lösung entstanden ist. Im Vakuum wird das überschüssige POCl<sub>3</sub> abdestilliert und das zurückbleibende Öl anschließend im Eiswasser eingerührt. Die Temperatur soll dabei 10° C nicht übersteigen. Die Lösung wird unter Kühlen mit KOH-Lösung neutralisiert, zweimal mit Ether extrahiert und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abdampfen des Ethers verbleibt ein Öl, das erstarrt. Das Rohprodukt kann für Folgereaktionen eingesetzt werden.

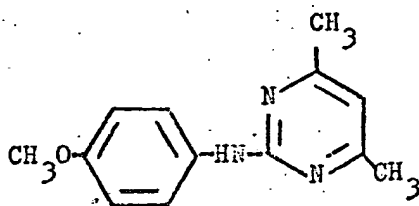
Beispiel 3:

Herstellung von 2-(4-Methoxyanilino)-4,6-dimethylpyrimidin

20 g (0,14 mol) 2-Chlor-4,6-dimethylpyrimidin und 17,2 g (0,14 mol) p-Anisidin werden in 300 ml Ethylalkohol gelöst und mit konz. HCl angesäuert. Es wird 4 Std. im Rückfluß gekocht und mit verd.  $\text{NH}_4\text{OH}$  ammoniakalisch gemacht. Danach wird auf etwa 150 ml eingengt. Nach dem Abkühlen fällt das Produkt aus, das aus Ethylalkohol/Wasser umkristallisiert werden kann.

F.: 91/92° C

MG.:  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$  (229, 296)



## Elementaranalyse

	th.	gef.
C	68,10	67,93
H	6,59	6,21
N	18,32	18,10

Beispiel 4:

## Mycelwachstumstest

Der Wirkstoff wird in Konzentrationen von 5000, 500 und 50 ppm oder 0,025, 0,0025 und 0,00025 molar gelöst, einem verflüssigten Agarnährboden zugesetzt und in sterile Petrischalen ausgegossen. Nach Verdunsten des Lösungsmittels wird die Agarplatte mit dem Testpilz *Rhizoctonia solani* beimpft. Nach 7-tägiger Inkubation im Brutraum erfolgt die Ermittlung des radialen Mycelwachstums der Pilzkolonie. Das Mycelwachstum in % wird in Tab. 3 dargestellt.

Beispiel 5:

Sporenkeimtest

In bestimmten Konzentrationsabstufungen wurden Wirkstoff und Sporensuspension von *Aspergillus niger* und *Botrytis cinerea* gemeinsam inkubiert. Nach 20-stündiger Inkubation im Brutraum erfolgte die mikroskopische Auszählung der gekeimten und ungekeimten Sporen. Mit Hilfe der Ergebnisse wurden auf graphischem Wege die ED<sub>50</sub>- und ED<sub>95</sub>-Werte ermittelt. Diese Werte sind in Tab. 4 dargestellt.

Beispiel 6:

Herstellung eines Spritzpulvers

Folgende Komponenten werden vermischt und anschließend fein vermahlen:

Erfindungsgemäßer Wirkstoff	20 %
Kaolin	45 %
amorphe Kieselsäure	25 %
Sulfitablauge	5 %
Alkylsulfonat	5 %

Beispiel 7:

Fungizide Wirkung gegen *Phytophthora infestans*

Die als Spritzpulver mit 20 % Wirkstoff formulierten Testsubstanzen wurden auf etwa 10 cm große Tomatenpflanzen gespritzt. Nach Antrocknen des Spritzbelages erfolgte die Inokulation der Pflanzen mit einer Zoosporensuspension des Erregers. Die Pflanzen wurden unter für die Krankheitsentwicklung günstigen Bedingungen inkubiert. Im Verlauf der Krankheitssymptomentwicklung wurde der in Tab. 5 dargestellte Bekämpfungserfolg bonitiert.

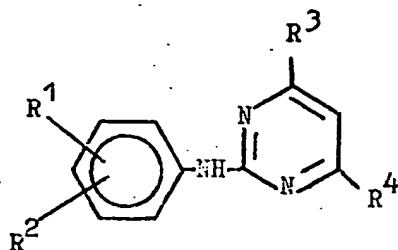
Beispiel 8:

Fungizide Wirkung gegen Echten Getreidemehltau

In Versuchsgefäßen angezogene Pflanzen von Wintergerste wurden im Einblattstadium bei etwa 10 cm Höhe mit den als Spritzpulver mit 20 % Wirkstoff formulierten Testsubstanzen gespritzt. Nach Antrocknen des Spritzbelages erfolgte die Inokulation der Pflanzen durch Bestäuben mit Konidien des Erregers (*Erysiphe graminis*). Die Pflanzen wurden unter für die Krankheitsentwicklung günstigen Bedingungen inkubiert. Im Verlauf der Krankheitssymptomentwicklung wurde der in Tab. 6 dargestellte Bekämpfungserfolg bonitiert.

Erfindungsanspruch

Neue fungizide Mittel zur Bekämpfung phytopathogener Pilze,  
gekennzeichnet durch einen Gehalt an 2-Anilino-pyrimidin-derivaten  
der allgemeinen Formel I,

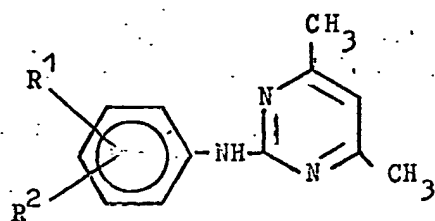


in der R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls  
substituiertes Alkyl, Aryl, Aralkyl, Halogene, Hydroxy, Alkoxy,  
Aryloxy-Mercapto, Alkylthio, Carboxy, Alkoxy-carbonyl, Carbanoyl,  
Cyan, Cyanato, Isocyanato, Thiocyanato, Isothiocyanato, Sulfo,  
Halogensulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Amino, Nitro oder  
gegebenenfalls substituiertes Acetyl, R³ und R⁴ unabhängig von-  
einander Wasserstoff oder Alkyl bedeuten, neben üblichen Träger-  
stoffen, Verdünnungsmitteln und/oder Formulierungshilfsmitteln.

Hierzu 7 Seiten Tabellen

Hierzu 1 Seite Formeln

Tabelle 1

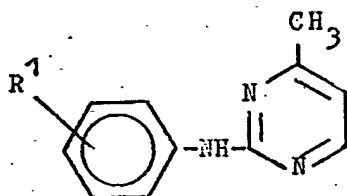


Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	F.: °C
1	H	H	98 - 99
2	2-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	148 - 149
3	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	133 - 134,5
4	2-CH <sub>3</sub>	H	92 - 93
5	3-CH <sub>3</sub>	H	107 - 109
6	4-CH <sub>3</sub>	H	116 - 117
7	2-Br	H	96 - 97
8	3-Br	H	117 - 119
9	4-Br	H	123 - 124
10	2-Cl	H	68 - 70
11	3-Cl	H	124
12	4-Cl	H	153 subl.
13	2-Cl	4-Cl	123 - 125
14	3-Cl	4-CH <sub>3</sub>	129 - 130
15	2-Cl	4-NO <sub>2</sub>	
16	2-OCH <sub>3</sub>	H	103
17	4-OCH <sub>3</sub>	H	91 - 92
18	2-COOCH <sub>3</sub>	H	136
19	2-COOH	H	ab 230 Zers.
20	3-COOH	H	ab 335 Zers.
21	2-NO <sub>2</sub>	H	170 - 171
22	3-NO <sub>2</sub>	H	160 - 162
23	4-NO <sub>2</sub>	H	230
24	3-SO <sub>3</sub> H	H	ab 340 Zers.

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	F.: °C
25	4-SO <sub>3</sub> H	H	ab 340 Zers.
26	2-OH	H	173
27	3-OH	H	157
28	4-OH	H	170 - 172
29	3-NO <sub>2</sub>	4-CH <sub>3</sub>	143 - 145
30	3-NO <sub>2</sub>	2-CH <sub>3</sub>	170 - 172
31	2-Br	4-COOH	297 - 298
32	2-I	H	115 - 118
33	4-I	H	136 - 137
34	3-F	H	132 - 134
35	4-F	H	91 - 93
36	2-NH <sub>2</sub>	H	152 - 153
37	3-NH <sub>2</sub>	H	101 - 103
38	4-NH <sub>2</sub>	H	139 - 141
39	4-COCH <sub>3</sub>	H	211 - 213
40	4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	165 - 167
41	4-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	92 - 93
42	4-COOH	H	ab 270 subl.
43	3-OCH <sub>3</sub>	H	121 - 123



Tabelle 2



Nr.	R <sup>1</sup>	F.: °C
44	4-OCH <sub>3</sub>	77 - 78
45	3-Cl	87 - 88,5
46	4-Br	122,5 - 123,5
47	4-Cl	144 - 145
48	4-CH <sub>3</sub>	113 - 114
49	3-OCH <sub>3</sub>	85 - 86,5
50	3-CH <sub>3</sub>	54 - 55,5
51	H	89,5 - 91

Tabelle 3

Hemmung des Mycelwachstums in %

Wirkstoff x)	D o s i s					
	5000	500	50 ppm	0,025	0,0025	0,00025 mol
unbehand. Kontrolle			0			
Nr. 6	100	100	100			
" 9	100	98	95			
" 11	98	95	95			
" 12	100	100	100			
" 34	100	99	99			
" 35	100	100	98			
" 45				100	100	98
" 49				100	100	70
" 50				100	100	70
" 51				100	100	98
Ethirimol xx) (als Milstem 80 WP)	85	55	20			

x) Zur chem. Bezeichnung der Wirkstoffe vgl. Angaben unter der entsprechenden Nr. in den Tabellen 1 und 2

xx) 5-n-Butyl-2-äthylamino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin

Tabelle 4

Hemmung der Sporenkeimung

Wirkstoff x)	Werte (in % oder molar)			
	Aspergillus niger		Botrytis cinerea	
	ED <sub>50</sub>	ED <sub>95</sub>	ED <sub>50</sub>	ED <sub>95</sub>
Nr. 3	0,000092 %	0,00017 %	-	-
" 6	0,00013 %	0,00036 %	0,0013 %	0,0032 %
" 8	0,00062 %	0,0013 %	0,001 %	0,0031 %
" 9	0,000000042 %	0,000000092 %	0,00004 %	0,000076 %
" 11	0,00033 %	0,00036 %	0,00012 %	0,00016 %
" 12	0,00001 %	0,0001 %	0,00012 %	0,00065 %
" 23	0,00054 %	0,00056 %	70,1 %	
" 33	0,00012 %	0,00025 %	0,00017 %	0,0009 %
" 34	0,0000058 %	0,0000097 %	0,000024 %	0,00047 %
" 35	0,0000088 %	0,000015 %	0,000075 %	0,00045 %
" 45	0,0000068 mol	0,0000093 mol	0,000052 mol	0,000086 mol
" 46	0,000029 mol	0,000047 mol	0,000037 mol	0,00013 mol
" 47	0,000013 mol	0,000026 mol	0,000027 mol	0,000071 mol
" 51	0,000011 mol	0,000027 mol	0,000026 mol	0,00005 mol
Ethirimol (als Milstem 80 WP)	0,1 %		0,1 %	

Tabelle 5

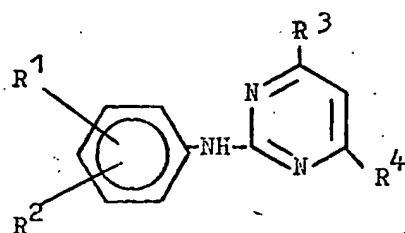
Bekämpfung von *Phytophthora infestans*

Wirkstoff x)	Wirkungsgrad > 95 %	
	bei ..... ppm (bezogen auf Wirkstoff)	
(unbehand. Kontrolle	100 % Befall)	
Ethirimol	> 2000	
Nr. 4	1300	(schwache Phytotoxizität)
" 5	1500	
" 6	200	
" 10	1700	
" 17	100	
" 35	500	(schwache Phytotoxizität)
" 43	< 2000	
" 44	1500	(mittlere Phytotoxizität)
" 48	< 2000	
" 49	200	
" 50	300	(schwache Phytotoxizität)
" 51	1000	(schwache Phytotoxizität)

Tabelle 6

Bekämpfung von Erysiphe graminis

Wirkstoff	Wirkungsgrad 95 %	
	bei ..... ppm (bezogen auf Wirkstoff)	
(unbehand. Kontrolle	100 % Befall)	
Nr. 6	250	
" 9	1500	
" 11	500	
" 12	400	
" 34	1000	
Ethirimol	500	
(als Milstem 80 WP)		



(I)